

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

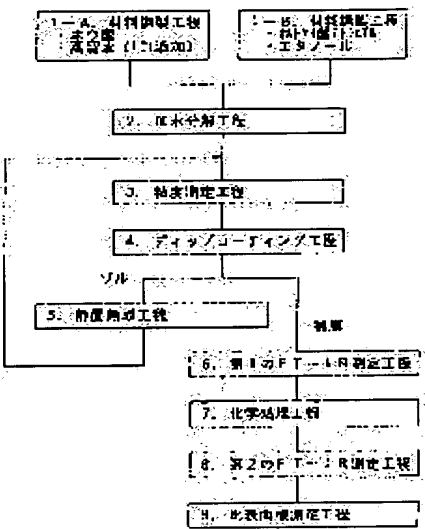
(11)Publication number : 04-280812
(43)Date of publication of application : 06.10.1992

(51)Int.Cl. C01B 33/12
C01B 33/152
C03C 11/00

(21)Application number : 03-043725 (71)Applicant : FUJI DAVISON CHEM LTD
(22)Date of filing : 08.03.1991 (72)Inventor : MUROTANI MASAOKI
SAISHIYOU TOMOYUKI
YAGUCHI KAZUHIKO

(54) FORMATION OF POROUS COATING FILM OF SILICA ON SUBSTRATE

(57)Abstract:
PURPOSE: To provide a method for forming a porous coating film of silica capable of readily and stably making an excellent coating film of porous silica on a substrate.
CONSTITUTION: A mixed solution using a silicon alkoxide, a lower aliphatic alcohol and water adjusted to pH 1-3 in a volume ratio of (0.7-6):(0.3-3):(0.5-4), mixed with boron and a compound of one of indium and gallium, is prepared. The alkoxide in the mixed solution is hydrolyzed to give a silica sol, a pre-cleaned substrate is immersed in the mixed solution containing the silica sol, the substrate is pulled up from the mixed solution to form a coating film of silica, the coating film of silica is dried and fixed and a boron compound is removed from the coating film of silica by using at least one of hot water, an acidic solution and an alkali solution to form a porous coating film of silica on the substrate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-280812

(43) 公開日 平成4年(1992)10月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12	C	6971-4G		
	D	6971-4G		
33/152	B	6971-4G		
C 0 3 C 11/00		6971-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-43725

(22) 出願日 平成3年(1991)3月8日

(71) 出願人 000237112

富士デヴィソン化学株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

(72) 発明者 室谷 正彰

大阪府豊能郡豊能町東ときわ台7丁目6の8

(72) 発明者 最相 智之

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地
富士デヴィソン化学株式会社内

(72) 発明者 矢口 和彦

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地
富士デヴィソン化学株式会社内

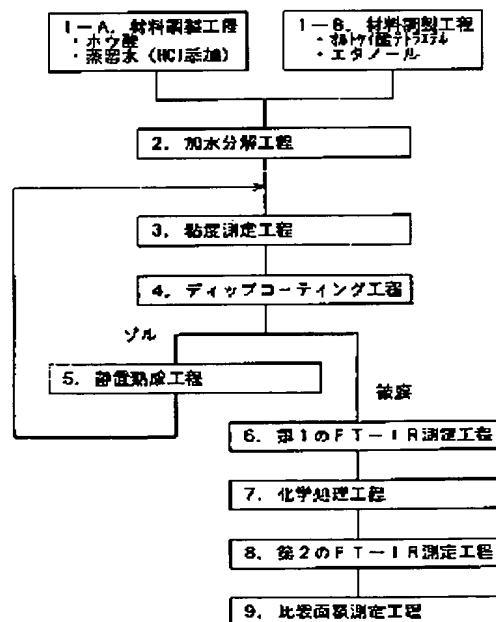
(74) 代理人 弁理士 足立 勉

(54) 【発明の名称】 基材上への多孔質シリカ被膜の形成法

(57) 【要約】

【目的】 容易にかつ安定して、良好な多孔質のシリカ被膜を基材に形成できる多孔質シリカ被膜の形成法を提供すること。

【構成】 ケイ素のアルコキシドと低級脂肪族アルコールと pH 1～3 の範囲に調整した水とを、容積比 (0.7～6) : (0.3～3) : (0.5～4) の範囲で用いるとともに、ホウ素、インジウム又はガリウムのうちの一種の化合物を加えて混合液を調製し、該混合液中のアルコキシドを加水分解することによってシリカゾルとし、該シリカゾルを含む混合液中に予め洗浄された基材を浸漬した後に、前記混合液中より前記基材を引き上げて基材の表面にシリカの被膜を形成し、次いで該シリカ被膜を乾燥定着させた後に、熱水、酸性溶液又はアルカリ性溶液のうち少なくとも一種を使用して前記シリカ被膜からホウ素化合物を除去して基材上へ多孔質シリカ被膜を形成する。



(2)

特開平4-280812

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素のアルコキシドと低級脂肪族アルコールとpH1～3の範囲に調整した水とを、容積比(0.7～6)：(0.3～3)：(0.5～4)の範囲で用いるとともに、ホウ素、インジウム又はガリウムのうちの一種の化合物を加えて混合液を調製し、該混合液中のアルコキシドを加水分解することによってシリカゾルとし、該シリカゾルを含む混合液中に予め洗浄された基材を浸漬した後に、前記混合液中より前記基材を引き上げて基材の表面にシリカの被膜を形成し、次いで該シリカ被膜を乾燥定着させた後に、熱水、酸性溶液又はアルカリ性溶液のうち少なくとも一種を使用して前記シリカ被膜からホウ素化合物を除去したことを特徴とする基材上への多孔質シリカ被膜の形成法。

【請求項2】 ケイ素のアルコキシドと低級脂肪族アルコールとpH1～3の範囲に調整した水とを、容積比(0.7～6)：(0.3～3)：(0.5～4)の範囲で用いた混合液を調製し、該混合液中のアルコキシドを加水分解することによってシリカゾルとし、該シリカゾルを含む混合液中にホウ素、インジウム又はガリウムのうちの一種の化合物を加えて溶解させ、該化合物を含む混合液中に予め洗浄された基材を浸漬した後、前記混合液中より前記基材を引き上げて基材の表面にシリカの被膜を形成し、次いで該シリカ被膜を乾燥定着させた後に、熱水、酸性溶液又はアルカリ性溶液のうち少なくとも一種を使用して前記シリカ被膜からホウ素化合物を除去したことを特徴とする基材上への多孔質シリカ被膜の形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属等の基材上へのシリカの形成法に関するものであり、詳しくはステンレス板などの金属基板等の表面に、多孔質のシリカ被膜をコーティングするための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、各種の金属基材の耐アルカリ性の向上、耐熱性や耐蝕性の改善、更に、電気的制御などを目的として、金属基材の表面にシリカ被膜を作る研究が行われている（例えば、日本セラミックス協会学術論文誌97, [1] 91～94, 1989）。これらの方法は、アルコキシシランを原料とし、いわゆる、ゾル・ゲル法によって金属基材へガラス薄膜をコーティングする技術に関するものであり、工業的に見て実用性の高い方法である。

【0003】 ところが、シリカ被膜の形成に際しては、ピンホールがなく全面にわたり均一な厚さを有し、しかも金属基材への密着強度の高いものが要求されるが、この様な要求を満足し得るシリカ被膜を形成することは非常に難しい。

【0004】 そこで、本願出願人らは、特開平1-57

333号にて、金属基材にシリカ被膜を形成する新規な発明の提案を行った。これは、アルコキシシランに低級脂肪族のアルコール等を加えるとともに、pHの調整を行なってシリカゾルを形成し、このシリカゾルに浸した金属基板をディッピング法によって所定速度で引き上げてシリカ被膜を形成するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法によって優れたシリカ被膜を形成できる様になったが、近年では、このシリカ被膜を備えた金属基板だけではなく、より高度な技術的要求がなされる様になった。

【0006】 つまり、シリカ被膜が形成された電極を用いて、より精密な電気化学的測定や反応の制御を行なうことが望まれる様になっており、そのため、均一なシリカ被膜の形成だけではなく、その被膜が濃度拡散層として働き、反応溶液や気体が侵入し易い多孔質のシリカ被膜を、如何にして容易にかつ安定して金属基板に形成するかという点が課題となっていた。

【0007】 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、容易にかつ安定して、良好な多孔質のシリカ被膜を基材に形成できる多孔質シリカ被膜の形成法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 即ち、上記目的を達するためになされた請求項1の発明は、ケイ素のアルコキシドと低級脂肪族アルコールとpH1～3の範囲に調整した水とを、容積比(0.7～6)：(0.3～3)：(0.5～4)の範囲で用いるとともに、ホウ素、インジウム又はガリウムのうちの一種の化合物を加えて混合液を調製し、該混合液中のアルコキシドを加水分解することによってシリカゾルとし、該シリカゾルを含む混合液中に予め洗浄された基材を浸漬した後に、前記混合液中より前記基材を引き上げて基材の表面にシリカの被膜を形成し、次いで該シリカ被膜を乾燥定着させた後に、熱水、酸性溶液又はアルカリ性溶液のうち少なくとも一種を使用して前記シリカ被膜からホウ素化合物を除去したことを特徴とする基材上への多孔質シリカ被膜の形成法を要旨とする。

【0009】 また、請求項2の発明は、ケイ素のアルコキシドと低級脂肪族アルコールとpH1～3の範囲に調整した水とを、容積比(0.7～6)：(0.3～3)：(0.5～4)の範囲で用いた混合液を調製し、該混合液中のアルコキシドを加水分解することによってシリカゾルとし、該シリカゾルを含む混合液中にホウ素、インジウム又はガリウムのうちの一種の化合物を加えて溶解させ、該化合物を含む混合液中に予め洗浄された基材を浸漬した後、前記混合液中より前記基材を引き上げて基材の表面にシリカの被膜を形成し、次いで該シリカ被膜を乾燥定着させた後に、熱水、酸性溶液又はアルカリ性溶液のうち少なくとも一種を使用して前記シリカ被膜か

(3)

特開平4-280812

3

らホウ素化合物を除去したことを特徴とする基材上への多孔質シリカ被膜の形成法を要旨とする。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

1) 本発明で対象となるケイ素のアルコキシドは、アルコールの水酸基の水素をケイ素で置換した化合物であり、このうち、ケイ酸エチルの一塩である例えばオルトケイ酸テトラエチルが好ましい。

【0011】また、低級脂肪族アルコールとしては、通常、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-*s*-*o*-プロパノール、*n*-ブタノール及びこれらの混合物が挙げられる。しかし、通常、前記アルコキシドのアルコキシ基と同一の炭素数を有するアルコールを用いるのが好ましいので、このうちエタノールが好適である。

【0012】前記アルコキシドとアルコールと水の使用量は、容積比(0.7~6):(0.3~3):(0.5~4)の範囲であるが、このうち、容積比5:1:(1.0~1.25)の範囲で使用するが好適である。

【0013】2) 低級脂肪族アルコール及び水と混合されたケイ素のアルコキシドは、加水分解されてシリカゾルを生じるが、本発明では生成したシリカゾルを安定化するために、使用する水のpHの値を1~3、好ましくはpH2に調整することが重要であり、特にpHを調整するためには塩酸を使用することが望ましい。尚、pH調整に塩酸を使用する場合には、この塩酸に同伴される水分量も前記水の使用量の範囲であることが要求される。

【0014】また、ゾル化の温度は、10~60℃、好ましくは20℃程度であり、この温度が低いと加水分解が良好に進行せず、一方、あまり高いと反応速度が速くシリカゾルが不安定になるので好ましくない。このゾル化が終了するまでの時間は、条件により異なるが、0.5~3時間、好ましくは1時間程度である。

【0015】3) 本発明において、多孔質を形成するために加える化合物は、例えば酸化ホウ素、酸化インジウム、酸化ガリウム等の、ホウ素、或はホウ素と似た性質を有するインジウム又はガリウムの化合物であり、特にホウ素の化合物として、ホウ酸(H₃BO₃)、酸化ホウ素(B₂O₃)が好適である。このうちホウ酸は、溶解して酸化ホウ素として機能すると考えられる。

【0016】4) 本発明の基材としては、通常、ステンレス、鉄板(冷間圧延鋼板)、アルミニウム、銅などの金属が挙げられるが、なかでもステンレスが最も好適である。尚、金属以外には、セラミックスやプラスチック等にも適用可能である。また、基材の形状は特に限定しないが、通常、板材が好ましい。

【0017】上記基材のうち金属基材は、予めその表面を洗浄し脱脂しておく必要がある。この洗浄方法としては、通常、①ベンゼンなどの有機溶媒による洗浄、②苛性アルカリ水溶液による洗浄、③硫酸などによる酸洗浄及び④これらの組み合わせ、並びに⑤水洗浄が挙げられ

10

20

30

40

50

る。これらの洗浄後の金属基材は、最終工程で十分に水洗浄し、次いで乾燥する必要がある。

【0018】5) 前記酸化ホウ素等のホウ素化合物及びシリカゾルを含む混合液中に基材を浸漬し、例えばディッピング法により、その表面にシリカ被膜を形成するが、そのタイミングは、通常、ゾル生成後10~20日後ぐらいが特に好ましい。

【0019】また、基材をシリカゾル及び前記化合物を含有する混合液中に浸漬する場合、通常、基材をほぼ垂直に浸漬し、更にほぼ垂直に引き上げるのが好ましい。浸漬処理時の温度は、通常、5~40℃であり、この浸漬時間は、通常、0.25~2時間、好ましくは30分程度である。浸漬時間があまり短い場合には、基材の表面に均質なシリカ被膜を形成できず、またあまり長い場合には、基材表面の状態やシリカの状態が変わるので好ましくない。

【0020】前記浸漬処理を終えた基材は、混合液中より引き上げられるが、この引き上げ速度は、0.1~3mm/sec、好ましくは0.5mm/secである。引き上げられた基材は、周囲の温度が、通常、110~300℃、好ましくは170℃程度で定着乾燥されるが、この温度で乾燥されることによってシリカ成分を基材の表面に完全に定着させる。乾燥時間は、通常、10~60分、好ましくは30分程度である。

【0021】この様にして、表面にシリカ被膜が形成された基材を得ることができるが、このシリカ被膜の厚さは、通常、0.5~3μmの範囲で調節可能である。尚、被膜を形成する処理を繰り返すことによって5μm程度の厚さの被膜を形成することができる。

【0022】6) 化学処理としては、①熱水処理、②酸性溶液の処理、③アルカリ溶液の処理のうち、少なくとも一種を採用できるが、いずれの場合でもその溶液に含まれている水が大きな役割を果たす。つまり、シリカ被膜に含まれる例えば酸化ホウ素の様なホウ素化合物が、水の働きによってシリカ被膜から処理溶液に溶解して除去される。

【0023】この①の熱水処理の程度は、70~100℃、好ましくは90℃程度であり、処理時間は1~120分、好ましくは30分程度である。②の酸性溶液の処理は、塩酸等を用いてpH2前後、又は0.1~2Nの溶液を使用することができ、処理時間は、1~120分、好ましくは30分程度である。③のアルカリ溶液の処理は、30~100℃のもとで、水酸化ナトリウム等を用いてpH8~10で行なうことができ、処理時間は1~100分、好ましくは30分程度である。

【0024】尚、この化学処理によって形成されるポアの細孔径は、100~数100Åである。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の

(4)

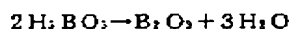
特開平4-280812

5

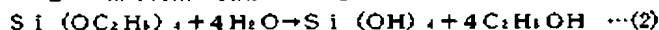
実施例の記述に限定されるものではない。

【実施例1】(1-A. 材料調製工程) 図1に示す様に、まず、オルトケイ酸テトラエチルを500ml (466g)、エタノールを100ml (79.76g) 用意した。

【0026】(1-B. 材料調製工程) 次に、ホウ酸水*



④蒸留水は、下記式(2)、(3)の様に、全てオルトケイ酸テトラエチル(500ml : 466g)の加水分解に使用*



⑤上記①～④より、 SiO_2 、 B_2O_3 の量(重量%)を決定した。

【0029】⑥125gの蒸留水に、①で決定したホウ酸をこれの溶解度に応じた水温で全て溶解させた。⑦溶解度の水温で、塩酸を極少量加えてホウ酸水溶液のpH値を2に調整した。そして、このホウ酸水溶液を125ml (129.7g) 用意した。

【0030】(2. 加水分解工程) 上記の様に調製したホウ酸水溶液、オルトケイ酸テトラエチル及びエタノールを、各々上記所定量用いて均一に混合した。そして、20℃で1時間放置することによって、オルトケイ酸テトラエチルの加水分解を行ないシリカゾルを含む混合液を調製した。

【0031】(3. 粘度測定工程) 次に、生成したシリカゾルを含む混合液の粘度の測定を行ったところ、シリカゾル形成直後では、4.5mPa・sであった。この測定は、単一円筒回転粘度計を使用して空気中に行ない、測定条件は、 $22 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 、相対湿度50～90%であった。尚、シリカゾルは370時間後にはゲル化した。

【0032】(4. ディップコーティング工程) そして、上記混合液に、予め洗浄処理した(焼き入れなし) SUS304ステンレス板を垂直に全部浸漬し、25℃の温度で30分間保持した後、0.5mm/secの速度でステンレス板を引き上げ、これを170℃の温度で30分間空気中で乾燥して定着させることによって、シリカ被膜が形成されたステンレス板を得た。尚、ステンレス板の洗浄は、下記①～⑦の手順で行った。

【0033】①ベンゼン含浸布での拭き取り

②ベンゼンによる洗浄

③2%苛性ソーダ水溶液による洗浄

④蒸留水による洗浄

⑤10%又は2%硫酸による洗浄

⑥蒸留水による洗浄

⑦乾燥(110℃×30分)

(5. 静置熱成工程) 上記ディップコーティング工程で使用了混合液は、インキュベータ内に収容し、空気中、 $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 、相対湿度70～90%の保存条件で、シリカゾルの静置熱成を行った。そして、所定期間

6

*溶液を下記①～⑦の手順で調製した。①ホウ酸の添加量を溶解度により決定した(例えば4.65g)。

【0027】②蒸留水を125ml (125g) 用意した。③ホウ酸は、下記式(1)の様に、全て B_2O_3 になると仮定した。

※されると仮定した。

【0028】

毎に上記粘度測定工程で再度粘度を測定した。

【0034】(6. 第1のFT-IR測定工程) 一方、上記ステンレス板に形成されたシリカ被膜を、FT-IRスペクトルによって分析したところ、シリカ被膜の赤外吸収スペクトルは、図2の(B)のグラフに示すスペクトルとなった。つまり、シリカの骨格形成に関係する吸収帯が、 1235cm^{-1} (a帯)、 1120cm^{-1} (b帯)、 1060cm^{-1} (c帯)及び 950cm^{-1} (d帯)に現れるとともに、ホウ酸を添加した(B)では 1397cm^{-1} (e帯)に吸収が現れた。これは、ホウ酸(H_3BO_3)や酸化ホウ素(B_2O_3)に見られるB-O振動の吸収と一致するので、シリカ被膜中のB-Oに帰属すると考えられる。即ち、シリカの被膜中に B_2O_3 が存在していることを示している。

【0035】(7. 化学処理工程) 次に、 B_2O_3 を含むシリカ被膜から、 B_2O_3 を取り除く処理を行った。この処理として下記①～③の処理を行ったが、これらの処理はどれか一つを採用してもよいし、複数の処理を組み合わせてもよい。

【0036】①熱水処理：pH4.5に調整した蒸留水を90℃に加熱して、その中にシリカ被膜が形成されたステンレス板を15分浸漬した。

②酸処理：pH2の塩酸中に、シリカ被膜が形成されたステンレス板を15分浸漬した。

【0037】③アルカリ処理：pH10の水酸化ナトリウム中に、シリカ被膜が形成されたステンレス板を15分浸漬した。

(8. 第2のFT-IR測定工程) 次に、上記化学処理工程の各々の処理①～③によって、シリカ被膜から B_2O_3 が除去されたか否かについて、再度FT-IRスペクトルによって分析を行った。その結果、図2の(E)のグラフに示す様に、 1397cm^{-1} の波長の(e帯)の吸収が消失していた。これは、シリカ被膜から B_2O_3 が除去されたことを示している。つまり、シリカ被膜から B_2O_3 が除去されたことにより、 B_2O_3 の存在していた部分が細孔となった多孔質のシリカ被膜が形成されたことになる。

【0038】(9. 比表面積測定工程) 次に、この多孔質のシリカ被膜の比表面積の測定を、迅速表面積測定法

(5)

特開平4-280812

7

値SA-1000（柴田科学機械工業株式会社製）によって行ったところ、比表面積は30～70 m^2/g であった。

【0039】尚、比較のために、上記酢酸熟成工程で熟成された粘度の異なる混合液を使用してシリカ被膜を形成し、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルの分析を行った（図2の（C）、（D）のグラフ参照）。更に、ホウ酸を添加しないものについても、そのシリカ被膜のFT-IRスペクトルの分析を行った（図2の（A）のグラフ参照）。その結果を、同じく図2に記す。

*10

オルトケイ酸テトラエチル
エタノール

塩酸でpH2に調整した蒸留水

そして、続く加水分解工程では、上記材料を混合した混合液を、20℃、1時間で加水分解を行ってシリカゾルを含む混合液とした。その後、酸化ホウ素添加工程にて、上記実施例と同様な計算によって求められた所定量（2.62g）の B_2O_3 の添加を行なった。次に、攪拌工程にて、添加した B_2O_3 の全てが溶解するまで30分間攪拌を行なった。

※20

オルトケイ酸テトラエチル
エタノール

塩酸でpH2に調整した蒸留水

そして、この材料の混合液に、上記実施例と同様な計算によって求められた所定量（2.62g）の B_2O_3 の加えて混合し、その後、加水分解工程にて、20℃、1時間で加水分解を行ってシリカゾルを含む混合液とした。

【0044】その後、上記実施例と同様な粘度測定工程以下の処理を行なって、上記実施例と同様な多孔質のシリカ被膜を形成した。

【0045】

【発明の効果】以上説明した様に、請求項1及び請求項2の発明によって、多くの細孔を有する良好な多孔質のシリカ被膜を基板上に形成することができる。また、この多孔質のシリカ被膜が形成された電極は反応の測定や制御等のための精密な電極として使用することができ

8

*【0040】この図2から明かな様に、本実施例の方法によって、多数の細孔が全面にわたって形成された多孔質シリカ被膜を、ステンレス板の表面に安定して形成することができた。また、この多孔質のシリカ被膜は不安定なものではなくしっかりした構造であるので、電極等の用途に安定して使用することが可能である。

【実施例2】本実施例では、図3に示す様に、材料調製工程で、下記の材料を調製した。

【0041】

500ml（466g）
100ml（79.76g）
125ml（125g）

※【0042】その後、上記実施例と同様な粘度測定工程以下の処理を行なって、上記実施例と同様な多孔質のシリカ被膜を形成した。

【実施例3】本実施例では、図4に示す様に、材料調製工程で、下記の材料を調製した。

【0043】

500ml（466g）
100ml（79.76g）
125ml（125g）

る。更に、多孔質のシリカ被膜は屈折率が大いので、光学材料などの表面保護や改質等に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のシリカ被膜の形成工程を示す工程図である。

30 【図2】シリカ被膜の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

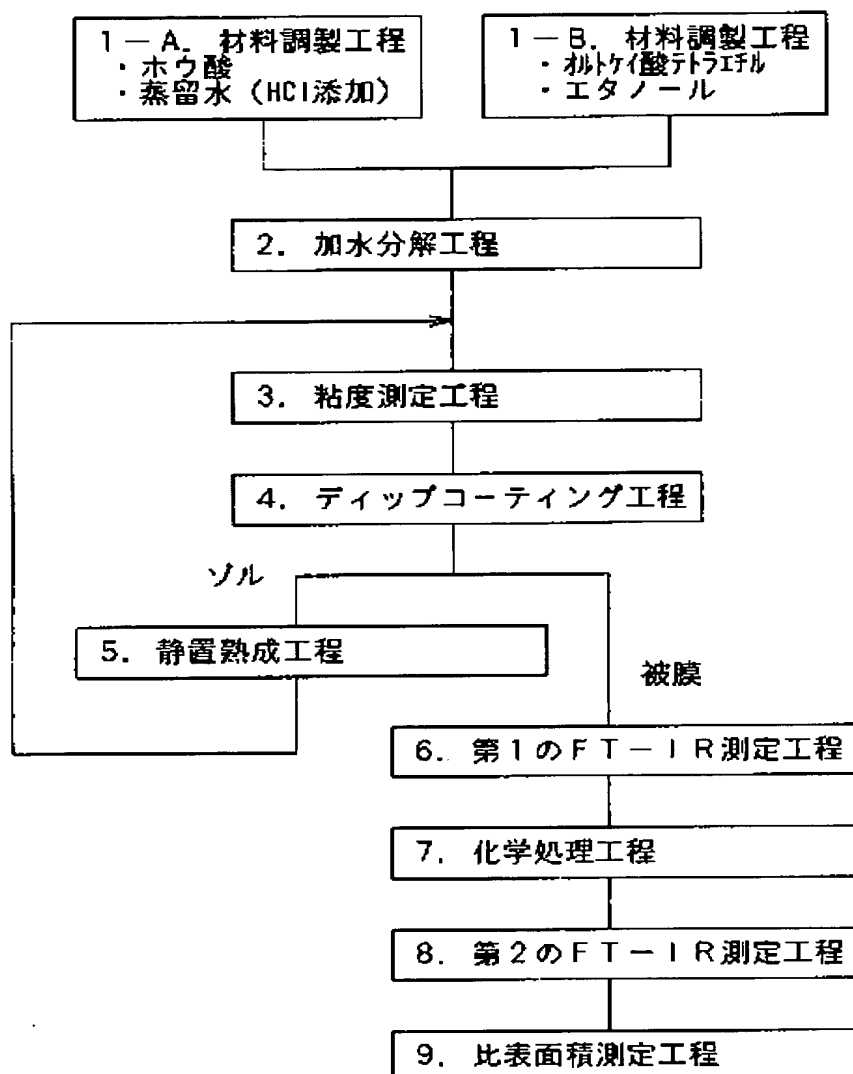
【図3】本発明の実施例2のシリカ被膜の形成工程を示す工程図である。

【図4】本発明の実施例3のシリカ被膜の形成工程を示す工程図である。

(6)

特開平4-280812

【図1】

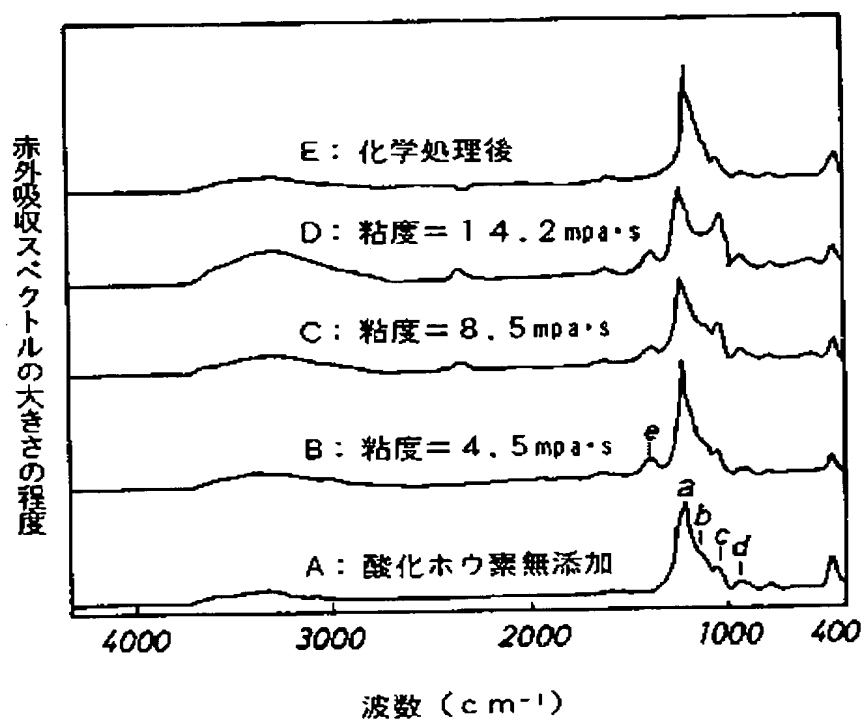


(7)

特開平4-280812

【図2】

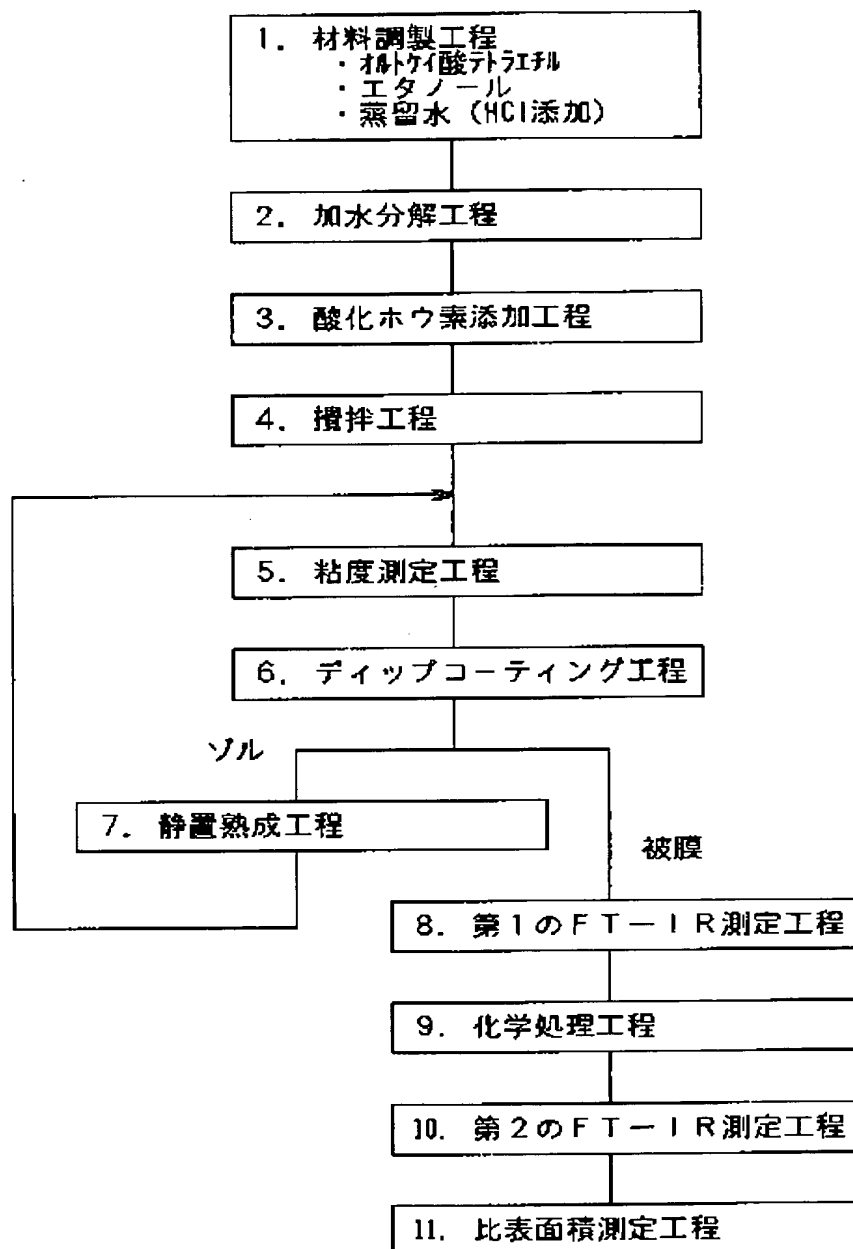
シリカ被膜の赤外吸収スペクトル (PR法)



(8)

特開平4-280812

【図3】



(9)

特開平4-280812

【図4】

